

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-180922

(43)Date of publication of application : 13.07.1990

(51)Int.Cl.

C08G 61/12
H01B 1/12

(21)Application number : 63-335600

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 29.12.1988

(72)Inventor : KUBOTA FUYUHIKO

(54) CONDUCTIVE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title polymer having high conductivity and excellent stability in a doped state and being useful as a conductive material, a semiconductor material, a display element, an electrode material or the like by using recurring units of a specified bicyclic heterocyclic structure compound.

CONSTITUTION: A polymer of the formula (wherein R1 is a 1-5C alkyl, a 1-10C alkylsulfone, an arylsulfone or a 1-5C alkoxy-carbonyloxy; R2 is H, a 1-10C alkyl, an aryl or a benzyl; X is C; Y is N, O, S, Se or Te; the bond between X and N is a single or double bond; m is 0 or 1 when it is a double bond, or m is 0 or 2 when it is a single bond; and n is the degree of polymerization and is 5-500), for example, poly(pyrrolo[3,4-c]pyrrole) is used as a conductive polymer. This polymer can exhibit a high conductivity when doped with a dopant such as an inorganic or organic anion.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

⑫ 公開特許公報(A) 平2-180922

⑤ Int. Cl.⁵C 08 G 61/12
H 01 B 1/12

識別記号

NLJ E

庁内整理番号

8215-4J
7364-5G

④ 公開 平成2年(1990)7月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑥ 発明の名称 導電性重合体

⑦ 特 願 昭63-335600

⑧ 出 願 昭63(1988)12月29日

⑨ 発 明 者 久 保 田 冬 彦 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
研究所内

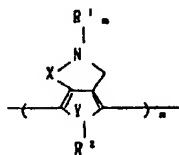
⑩ 出 願 人 東 洋 紡 績 株 式 有 限 公 司 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

導電性重合体

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 下記一般式(1)で示される構造を有する
導電性重合体。

(1)

(但し、式中 R¹ は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルスルホン基又はアリールスルホン基又は炭素数 1 ~ 5 のアルコキシカルボニルオキシ基であり、R² は水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基又はベンジル基、X は炭素、Y は窒素、酸素、硫黄、セレン又はテルルである。X - N 間の結合は、一重結合又は二重結合であり、二重結合のとき m は 0 又は 1 であり、一重結合のとき m は 1 又は 2 である。n は重合度

を表す 5 ~ 500 の整数である。)

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明は、ドーピング状態で高い導電性と優れた安定性を有する新規な導電性重合体に関する。本発明の導電性重合体は、電気・電子工業の分野において導電材料、電極材料、表示材料、電磁波遮蔽材料等に用いることが出来る。

(従来の技術)

近年エレクトロニクス産業において、導電性高分子は金属にはない様々な特性を有する新素材として注目され、その実用化が待たれている。代表的な導電性重合体としてはポリアセチレンや、複素五員環構造をもつポリピロール、ポリチオフェン等が挙げられる。しかしながらポリアセチレンは、例えば「ネイチャー」、403頁(1987年)に記載されているように、ヨウ素ドーピングにより金属並みの高い導電性を示すものの、安定性が極めて悪いという欠点を有する。一方ポリピロール、ポリチオフェン等は、ポリアセチレンに比較して

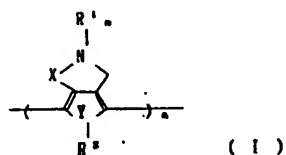
合成が容易でかつ安定性に優れているために盛んに研究が進められてきたが、その安定性は実用的に十分とは言えず、未だ実用化には到っていないのが現状である。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は従来の導電性重合体の安定性における問題点を解決し、実用上十分な安定性をもつ新規な導電性重合体を提供するものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者は上記諸点に鑑み、導電性重合体の安定性を改善すべく鋭意検討した結果、特定の構造を有する重合体が、高い導電性と優れた安定性を有することを見出し、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は下記一般式(1)で示される構造を有する導電性重合体である。



フェン、テルルフェン等の複素五員環構造を有する化合物の3及び4位をハロゲン化メチルで置換したものと、1級又は2級のアミン類、アルキルスルホンアミド類又はアリールスルホンアミド類とを反応させて五員環構造を形成させる。さらに必要に応じて、これを塩基で処理するか又は加熱処理すればよい。後半の塩基処理又は加熱処理は重合反応の前に行って、得られたもの単量体として重合することも出来るが、塩基処理又は加熱処理を重合後に行うことも出来る。この場合には、塩基処理又は加熱処理を行う前の重合体が、一般に用いられている有機溶剤又は水に可溶性であるために、任意の形状に加工した後、塩基処理又は加熱処理を行うことが可能となる。

上記の単量体誘導体の具体例としては、各単量体について一般式(1)におけるR¹が、メチル基、エチル基、n-プロピル基、パラートルエンスルホン基、メタンスルホン基、メトキシカルボニルオキシ基が挙げられる。

上記の塩基処理で用いられる塩基としては、カ

(但し、式中R¹は炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～10のアルキルスルホン基又はアリールスルホン基又は炭素数1～5のアルコキシカルボニルオキシ基であり、R²は水素、炭素数1～10のアルキル基、アリール基又はベンジル基、Xは炭素、Yは窒素、酸素、硫黄、セレン又はテルルである。X-N間の結合は、一重結合又は二重結合であり、二重結合のときmは0又は1であり、一重結合のときmは1又は2である。nは重合度を変す5～500の整数である。)

本発明重合体は、具体的には、ポリ(ピロロ[3,4-c]ピロール)、ポリ(フラノ[3,4-c]ピロール)、ポリ(チエノ[3,4-c]ピロール)、ポリ(セレノ[3,4-c]ピロール)、ポリ(テルロ[3,4-c]ピロール)及びその誘導体であり、当該単量体を電解重合又は酸化剤による化学重合によって酸化重合することにより得られる。なお単量体は一般に、以下に述べる方法に従って合成される。

即ち、ピロール、フラン、チオフェン、セレノ

リウム tert-ブトキシド、ナトリウム tert-ブトキシド、ナトリウムエトキシド、水素化カルシウム、水素化ナトリウム等が挙げられる。また加熱処理における条件は、特に限定されないが、一般に50～300℃の範囲で実施される。

上記の単量体を電解重合又は酸化剤による化学酸化重合する際に用いられる溶媒としては、アルゴン等の不活性ガスで置換したものをを用い、また単量体を扱うすべての反応操作を不活性ガス雰囲気で行うのが好ましい。さらに一層好ましくは単量体を合成した際に、単量体を単離することなく、単量体を含有する溶液をそのまま重合反応溶液とすることが推奨される。すなわち単量体を合成して得られる、単量体を含有する溶液に必要な応じて電解質を添加して、これを電解液として電解重合を行うか、又は単量体を含有する溶液に酸化剤を添加して化学重合を行うことが好ましい。また単量体の酸化電位よりも高い電圧を印加した電極を予め浸漬した溶液中で単量体を生成せしめるか、又は予め酸化剤が存在する系内で単量体を

生成せしめることによって、より効率的に重合反応を行うことも出来る。

本発明の重合体の合成を、当該単量体の電解重合によって実施する際の反応装置は、通常ビロール、チオフェン等の電解重合で用いられるものと同様の装置が用いられる。

なお電解重合で用いられる溶媒は特に限定されないが、その代表例としてはアセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピオニトリル、ジオキサソ、テトラヒドロフラン、スルホラン、プロピレンカーボネート、ニトロベンゼン、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

また使用される電解質としては、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラn-ブチルアンモニウムブロミド、テトラn-ブチルアンモニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムクロリド、リチウムパークロレート、リチウムヘキサフルオロボレート、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テ

トラn-ブチルアンモニウムヘキサフルオロアンチモン、テトラn-ブチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェート、ベンゼンスルホン酸カリウム塩、トルエンスルホン酸ナトリウム塩硫酸、塩酸、トリフルオロ酢酸等が挙げられる。これからの電解質の陰イオンは電解重合時、ドーパントとして重合体中に取り込まれる。

上記の単量体及び電解質を含有する溶液中に電極板を浸漬し、定電位法又は定電流法で電圧を印加することにより、陽極板上にフィルム状の所望重合体を得られる。この際、電解質として高分子電解質を用いることによって、より可とう性に優れたフィルムを得ることも出来る。電解重合時の単量体濃度は特に限定されないが、効率的な重合を行うためには $0.05 \sim 5 \text{ mol/l}$ の範囲であることが好ましい。しかしながら、より高い導電性の重合体を所望する場合は、 $0.001 \sim 0.1 \text{ mol/l}$ の範囲にあるのがよい。電解質の濃度は、電解重合を効率的に行うためには少なくとも 0.1 mol/l 以上であることが好ましい。電解重合の際の電流密度

は特に限定されないが、好ましくは $1.0 \sim 5.0 \text{ mA/cm}^2$ である。重合温度は特に定めないが、約 $-80 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲で重合するのが望ましい。しかしながら、より高い導電性をもつ重合体を得るためには、約 $-20 \sim 0^\circ\text{C}$ の範囲が一層望ましい。重合時間は所望する重合体フィルムの膜厚等によって定められるものであるが、通常約 $0.1 \sim 100$ 時間で重合される。

本発明の重合体の合成を、当該単量体の化学重合によって実施する際に用いられる溶媒としてはジクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロベンゼン、クロルベンゼン、N-メチル-2-ピロリドン、二硫化炭素等が挙げられる。また化学重合で使用される酸化剤としては、テトラクロル-1,2-ベンゾキノン、テトラクロル-1,4-ベンゾキノン、2,3-ジクロル-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン等のキノン系酸化剤、ヨウ素、臭素、塩素等のハロゲン系酸化剤、硝酸、塩酸、硫酸等の無機酸又はアルミニウム、銅、ク

ロム、マンガン、鉄、銅、モリブデン、タングステン、ルテニウム、パラジウム、白金などの金属の塩化物、硫酸塩及び硝酸塩、さらに過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩が挙げられる。

本発明の重合体の電解重合及び化学重合に際しては、上記の溶媒電解質、酸化剤のそれぞれの中から、2種類以上を組合せて用いることも出来る。また重合時に、他の重合性単量体を共存させることによって共重合体を得ることも出来る。さらに重合反応系中に、他の絶縁性重合体を共存させることによって、導電性複合材料を得ることも可能である。

電解重合又は化学重合によって得られた重合体は、さらに酸化剤で処理することによって導電性を向上させることが出来る。

以上かかる方法によって得られた本発明の重合体は、ドーパントとして無機又は有機の陰イオンを含有することによって高い導電性を発現する。該陰イオンとしては Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、

PP_6^{+} 、 AsP_6^{+} 、 Sb_6^{+} 、 $AlCl_4^{-}$ 、 $AlBr_3Cl^{-}$ 、 $FeCl_4^{-}$ 、 $SnCl_5^{-}$ 、 $CH_3C_6H_4SO_3^{-}$ 、 $CH_3SO_3^{-}$ 、 $CF_3SO_3^{-}$ 及び HSO_4^{-} から選ばれる陰イオンが挙げられる。

なおドーピング状態、脱ドーピングの状態それぞれ特有の色調を有し、これら2つの状態を可逆的にとる過程で、鮮明な色調変化を示す。特に、重合反応の前又は後に塩基処理又は加熱処理の過程を経て得られた重合体においては、ドーピング状態で可視領域の吸収が減少し、着色の少ない透明性を有する導電性重合体となり得る。

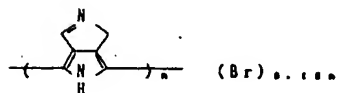
(実施例)

以下実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、この実施例をもって本発明の技術的範囲を限定するものではない。

なお本実施例で用いた溶媒はすべて、通常の方法に従って乾燥蒸留した後、乾燥した窒素で30分以上バブリングしたものを用い、またすべての反応操作は窒素雰囲気下で行った。

実施例 1

[ポリ(ピロロ [3,4-c] ピロール) の合成]

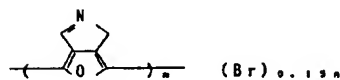


実施例 2

[ポリ(フラノ [3,4-c] ピロール) の合成]

実施例 1 で用いた 3,4-ジ(クロロメチル)ピロールの代わりに、3,4-ジ(クロロメチル)フランを用いて、以下実施例 1 と同様に N-パラトリルスルホニルジヒドロフラノ [3,4-c] ピロールを得、さらに塩基処理の後、引き続いて電解重合したところ、陽極板上にフィルム状生成物が得られた。この生成物を電極板より剥離して、以下実施例 1 と同様に洗浄、乾燥してその導電率を測定したところ、 $1.5 \times 10^1 \text{ S/cm}$ であった。得られた重合体の元素分析結果は、表 1 に示すように、重合体の構造を次式と推定したときの理論計算値によく一致していた。

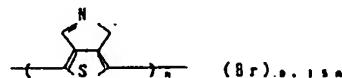
3,4-ジ(クロロメチル)ピロールとパラトリルスルホニルジアミドを N,N-ジメチルホルムアミド中、水酸化ナトリウムの存在下、反応させて得た N-パラトリルスルホニルジヒドロピロロ [3,4-c] ピロール 2.3g を、N,N-ジメチルホルムアミド 45ml に溶解させた。この溶液にカリウム tert-ブトキシド 1.0g を添加した後、室温で 10 分間攪拌し、次いでテトラ n-ブチルアンモニウムブロミド 11.0g を添加、溶解させた。この溶液を電解液とし、白金板を陰極、ネサガラスを陽極、Li/Li⁺ を参照電極として $1.8 \sim 5.0 \text{ mA/cm}$ の電流密度で電圧を印加したところ、陽極板上にフィルム状生成物が得られた。この生成物を電極板より剥離して、アセトニトリル次いでアセトンで十分洗浄した後、真空乾燥した。この重合体の室温における導電率を直流四端子法で測定したところ、 $2.5 \times 10^1 \text{ S/cm}$ であった。得られた重合体の元素分析結果は表 1 に示すように、重合体の構造を次式と推定したときの理論計算値によく一致していた。



実施例 3

[ポリ(チエノ [3,4-c] ピロール) の合成]

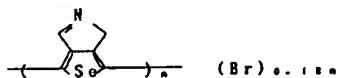
実施例 1 で用いた 3,4-ジ(クロロメチル)ピロールの代わりに、3,4-ジ(クロロメチル)チオフェンを用いて、以下実施例 1 と同様に N-パラトリルスルホニルジヒドロチエノ [3,4-c] ピロールを得、さらに塩基処理の後、引き続いて電解重合したところ、陽極板上にフィルム状生成物が得られた。この生成物を電極板より剥離して、以下実施例 1 と同様に洗浄、乾燥してその導電率を測定したところ、 $7.5 \times 10^1 \text{ S/cm}$ であった。得られた重合体の元素分析結果は、表 1 に示すように、重合体の構造を次式と推定したときの理論計算値によく一致していた。



実施例 4

[ポリ(セレノ[3,4-c]ピロール)の合成]

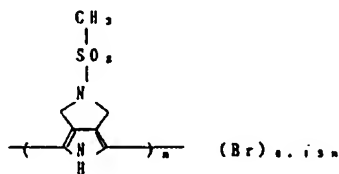
実施例 1 で用いた 3,4-ジ(クロロメチル)ピロールの代わりに 3,4-ジ(クロロメチル)セレノピロールを用いて、以下実施例 1 と同様に N-パラートリルスルホニルジヒドロセレノ[3,4-c]ピロールを得、さらに塩基処理の後、引き続いて電解重合したところ、陽極板上にフィルム状生成物が得られた。この生成物を電極板より剥離して、以下実施例 1 と同様に洗浄、乾燥してその導電率を測定したところ、 $3.2 \times 10^3 \text{ S/cm}$ であった。得られた重合体の元素分析結果は、表 1 に示すように、重合体の構造を下式と推定したときの理論計算値によく一致していた。



実施例 5

[ポリ(テルロ[3,4-c]ピロール)の合成]

ールを得た。得られた N-メチルスルホニルジヒドロピロロ[3,4-c]ピロール 1.5g とテトラ N-ブチルアンモニウムブロミド 10.5g をアセトニトリル 40ml に溶解させた。得られた溶液を電解液として、実施例 1 と同様の条件で電解重合したところ陽極板上にフィルム状生成物が得られた。この生成物を電極板より剥離して、以下実施例 1 と同様に洗浄、乾燥してその導電率を測定したところ、 $9.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。得られた重合体の元素分析結果は、表 1 に示すように、重合体の構造を下式と推定したときの理論計算値によく一致していた。



さらにこの重合体 0.5g を N,N-ジメチルホルムアミド 15ml に溶解させた後、カリウム tert-ブトキ

実施例 1 で用いた 3,4-ジ(クロロメチル)ピロールの代わりに 3,4-ジ(クロロメチル)テルフエンを用いて、以下実施例 1 と同様に N-パラートリルスルホニルジヒドロテルロ[3,4-c]ピロールを得、さらに塩基処理の後、引き続いて電解重合したところ、陽極板上にフィルム状生成物が得られた。この生成物を電極板より剥離して、以下実施例 1 と同様に洗浄、乾燥してその導電率を測定したところ、 $2.9 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ であった。得られた重合体の元素分析結果は、表 1 に示すように、重合体の構造を下式と推定したときの理論計算値によく一致していた。



実施例 6

[ポリ(ピロロ[3,4-c]ピロール)の合成]

実施例 1 で用いたパラートリルスルホニアミドの代わりにメタンスルホニアミドを用いて、N-メチルスルホニルジヒドロピロロ[3,4-c]ピロ

シド 1.0g を添加して 60℃ で 12 時間加熱攪拌したところ、黒緑色の沈殿物が得られた。この沈殿物をクロロホルム次いでアセトンでソックスレー抽出した後、真空乾燥してその導電率を測定したところ、 $4.2 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ であった。得られた重合体の赤外吸収スペクトルは実施例 1 で得られた重合体のそれに一致していた。

次に実施例 1 ~ 6 で得られた導電性重合体を、それぞれヨウ素蒸気さらしてヨウ素ドーピングした。ヨウ素ドーピング後の導電率、及びその後 1 年間室温空气中に放置したときの導電率を表 2 に示す。なお比較例としてそれぞれ通常の化学重合、及び電解重合で合成したポリピロール、ポリチオフェンにおける値を併せて記する。

表 1

実施例 No.	重合体の名称	元素組成 (%)					上段: 理論値	
		下段: 分析結果						
		C	H	N	Y	Br		
1	#9(2m) [3,4-c] 2b-8	60.82	3.40	23.64	-----	12.12		
		61.16	3.29	23.43	-----	12.12		
2	#9(79) [3,4-c] 2b-8	61.55	2.59	11.96	13.66	10.24		
		62.07	2.46	11.91	13.32	10.24		
3	#9(92) [3,4-c] 2b-8	54.12	2.28	10.52	24.08	9.00		
		53.95	2.55	10.39	24.11	9.00		
4	#9(4b) [3,4-c] 2b-8	40.57	1.71	7.89	44.44	5.40		
		40.68	1.74	8.00	44.21	5.40		
5	#9(98) [3,4-c] 2b-8	31.96	1.34	6.21	56.59	3.90		
		32.10	1.66	6.11	56.23	3.90		
6	#9(H-メチルメチルニホリFe) 2b [3,4-c] 2b-8	42.85	4.11	14.28	-----	6.11		
		42.80	4.25	11.27	-----	6.11		

但し、YはO、S、Se、Teを表し、実施例6では上記以外にOが16.21% (理論値16.31%)、Sが6.36% (理論値16.34%) 分析された。

表 2

実施例 No.	重合体の名称	導電率 (S/cm)	導電率 (S/cm)	導電率 (S/cm)
		重合直後	時置F-1後	1年間放置後
1	#9(2m) [3,4-c] 2b-8	2.5×10^1	1.3×10^2	4.5×10^1
2	#9(79) [3,4-c] 2b-8	1.5×10^1	1.0×10^2	9.9×10^0
3	#9(92) [3,4-c] 2b-8	7.5×10^1	4.1×10^2	1.9×10^1
4	#9(4b) [3,4-c] 2b-8	3.2×10^0	1.5×10^1	2.1×10^0
5	#9(98) [3,4-c] 2b-8	2.9×10^{-1}	7.3×10^1	8.3×10^0
6	#9(2m) [3,4-c] 2b-8	4.2×10^1	1.5×10^2	4.5×10^1
比較例 1	#9(2b)-8 O ₂ Clによる化学重合	1.1×10^1	1.9×10^2	2.7×10^{-2}
比較例 2	#9(92a) (電解重合)	2.5×10^2	3.3×10^2	5.8×10^{-2}

(発明の効果)

本発明の導電性重合体は、ドーピング状態で高い導電性と優れた安定性を有することから、電気・電子工業の分野において導電材料半導体材料として有用なものである。また本発明の重合体の酸化還元反応に基づく吸収スペクトルの変化、又はエネルギー変化を利用した、表示素子、電極材料等への応用が可能である。

特許出願人 東洋紡績株式会社